

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 6 9 3 8 8

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 10 月 19 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 35/04	301	P 7821-4G		
B01D 53/36		C 9042-4D		
B28B 11/04		9152-4G		
C04B 41/85		D		

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平 4 - 3 5 1 9 3 4
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 12 月 9 日
(31) 優先権主張番号	特願平 4 - 4 0 1 0 3
(32) 優先日	平 4 (1992) 1 月 3 0 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

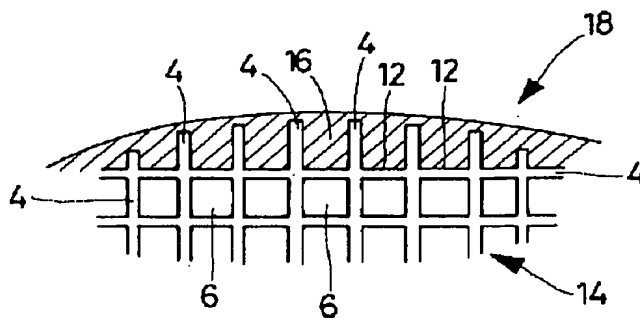
(71) 出願人	0 0 0 0 0 4 0 6 4 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
(72) 発明者	小谷 亘 愛知県名古屋市天白区表山 3 丁目 1 5 0 番 地 日本碍子株式会社八事寮
(72) 発明者	浜口 邦和 愛知県春日井市岩野町 6 1 番地
(72) 発明者	笠井 義幸 愛知県名古屋市天白区表山 3 - 1 5 0
(74) 代理人	弁理士 中島 三千雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体及びその製造法並びにそのためのコート材

(57) 【要約】

【目的】 ハニカム構造体の補強を図ると共に、その補強のために設けられる外殻層の耐剥離性を向上せしめ、また耐熱性、耐熱衝撃性を改善し、更にはその製造を容易として、実用性を高める。

【構成】 軸方向に延びる、隔壁 4 で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセル 6 のうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝 12 を形成しているセラミックハニカム本体 14 と、かかるセラミックハニカム本体 14 の外周部の少なくとも凹溝 12 を充填して外表面を形成する外殻層 16 とを備えた。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 軸方向に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体と、かかるセラミックハニカム本体の外周部の少なくとも凹溝を充填して外表面を形成する外殻層とを備えたセラミックハニカム構造体。

【請求項 2】 前記外殻層がコーゼライトからなる主結晶相を有すると共に、かかるコーゼライトが粒子状において該外殻層中に存在している請求項 1 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 3】 前記外殻層が、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する非晶質酸化物マトリックスとからなる請求項 1 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 4】 前記非晶質酸化物マトリックスが、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナにて形成されたマトリックスである請求項 3 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 5】 アイソスタティック強度が 3 Kg/cm^2 以上、耐熱衝撃性が 700°C 以上、クラックの発生温度が 800°C 以上である請求項 2 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 6】 前記セラミックファイバーが、非晶質のムライトまたは非晶質のシリカーアルミナにて構成されている請求項 3 記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項 7】 軸方向に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体を準備する工程と、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物とを主成分として含むコート材を準備する工程と、該コート材を前記セラミックハニカム本体の外周面に塗布し、該セラミックハニカム本体の外周面に存在する凹溝を充填して、所定厚さの外殻層を形成する工程と、該セラミックハニカム本体の外周面に形成された外殻層を乾燥若しくは焼成せしめ、かかる外殻層を該セラミックハニカム体に固着させる工程とを、含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造法。

【請求項 8】 前記コロイド状酸化物が、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナであり、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの 100 重量部に対して、固形分換算で 3 ～ 35 重量部の割合で配合せしめられる請求項 7 記載のセラミックハニカム構造体の製造法。

【請求項 9】 コーゼライト粒子及び／又はセラミッ

クファイバーとコロイド状酸化物とを主成分として含む、セラミックハニカム構造体の外殻層を形成するためのコート材。

【請求項 10】 前記コロイド状酸化物が、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナであり、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの 100 重量部に対して、固形分換算で 3 ～ 35 重量部の割合で配合せしめられる請求項 9 記載のコート材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、セラミックハニカム構造体及びその製造法並びにそのためのコート材に係り、特にセラミックハニカム構造体を効果的に補強し、またその製造を容易にして、その実用性を有利に高め得る技術に関するものである。

【0002】

【背景技術】 近年、大気汚染防止に関連して、自動車排ガス規制の強化が検討されている。そして、現在、自動車の排ガス浄化には、押出成形により一体的に形成された、隔壁で囲まれる多数の貫通孔（セル）を有するセラミックハニカム構造体を担体とする触媒コンバーターが使用されているが、更にその浄化効率を向上させる方策として、かかるハニカム構造体の熱容量を小さくして、温まり易くすることにより、運転開始初期からの触媒活性を高める、所謂ウォームアップ特性の向上の検討が行なわれている。

【0003】 そして、そのようなセラミックハニカム構造体の熱容量を小さくするには、ハニカム構造体の幾何学的表面積を変更することなく、それを軽くすること（低嵩密度化）が必要であり、そのためにセルの隔壁の厚さ、即ちハニカムリブ厚を薄くしたり、気孔率を高くしたりする対策が講じられることとなる。また、浄化効率を高める一番容易な方法として、触媒面積の増加、つまりハニカム構造体の体積を増加せしめる対策の採用があるが、自動車において、搭載面積の変更は難しく、また触媒体積の増加のためにハニカム構造体を直列に繋ぐと、排気抵抗が大きくなって、エンジンパワーの低下につながる等の問題を内在しているのである。このため、そのような排気抵抗の上昇なく、触媒面積を増加させるためには、ハニカム構造体のセルを相互に仕切るリブ厚を薄くし、ハニカム構造体の開孔率を高めて、ハニカム触媒体積を増加させることが、浄化効率を向上させる良策と考えられる。

【0004】 一方、ディーゼルエンジン車の排ガス浄化においては、通常ガソリンエンジン車と同様な NO_x 、 CO 、 HC の排出の問題の他に、パティキュレート（微粒子）の排出も問題とされ、そのためパティキュレートには微粒子除去フィルター（DPF）による浄化を行ない、また NO_x 等にはハニカム構造体を用いた三元触媒処理が検討されている。而して、ディーゼルエンジン車の対象

車両は、大型バスやトラック等であるところから、排気量が大きく、排ガス濃度も濃いために、上述の如き浄化操作を行なうには大型のハニカム構造体が必要となるのであり、外径が 300 mm にも達する大型のものが必要とされているのである。

【0005】ところで、上記の如き排ガス規制強化対策に有効とされる、ハニカム構造体におけるハニカム隔壁の薄壁化や、気孔率の増加による低嵩密度化の方向は、何れも、ハニカム構造体の機械的強度の低下ともなるものであり、そのために、ハニカム構造体に各種の問題を惹起せしめている。例えば、ハニカム隔壁の薄壁化は生産技術上において極めて困難なものであって、その押出成形に際し、押出成形用ダイスの押出部位により練土の押出速度バランスが異なり、そのために、得られるハニカム構造体（生成形体）の主として外周部分に、セルよれ欠陥や外壁の切れ（クラック）が生じたり、その押出生成形体の強度が低いために、自重によるセルの潰れや変形が惹起され、寸法精度が悪くなる問題が内在している。また、そのようなハニカム構造体に存在するセル欠陥部は、他の部分に比して機械的強度が弱く、ハニカム構造体のそれぞれの用途に適用された初期において破壊されやすいために、薄壁化ハニカム構造体の強度を確保するためには、そのようなセル欠陥を取り除くことが必要となるのである。しかも、薄壁化ハニカム構造体は、そのような機械的強度の弱いセルよれ部を含まない、換言すれば正常なセルにより構成され、クラック等も発生することなく、外壁が一体的に成形された構造においても、アイソスタティック強度（外周把持強度）は、そのような構造体のキャニングの際に必要な強度を満たしておらず、何等かの外周補強が必要とされているのである。

【0006】また、かかるハニカム構造体を大型化して、大型担体やDPFを得る場合においても、その外形が 300 mm 程度にもなると、均一な外壁を一体的に成形することが困難となるのであり、またハニカム構造体の生成形体は、非常に強度が弱いところから、その保型性が低下し、自重によって潰れや変形が惹起され、そのために寸法精度が悪く、更に、外周部に機械強度が低い部位が発生せしめられることとなる。

【0007】かかる状況下、ハニカム構造体の補強の目的を以て、特公昭 51-44713 号公報には、珪酸ナトリウムに対して珪酸ジルコニウムを混合してなる材料によって、ハニカム構造体の外周部を被覆することが明らかにされ、また実開昭 50-48858 号公報には、撥水性の外周補強耐火物をハニカム構造体の外周面に設けることが明らかにされ、更に実開昭 53-133860 号公報には、外周壁表面に釉薬を塗布する方法が明らかにされている。一方、本願出願人においても、特開昭 56-129042 号公報において、ハニカム担体の外周部付近の流路に所定のセラミック材料を充填すること

により、その外周部の強度を高める構造を提案し、また実開昭 63-144836 号公報においては、ハニカム構造体の外周壁にその実際の寸法と目的とする寸法との差を補う被覆層を設けて、その補強を行なうようにした構造を提案した。

【0008】しかしながら、これら従来のハニカム構造体の外周部に対する加工技術は、何れも、その補強効果が充分でなかったり、或いは耐熱性の悪いものであったり、また被覆層の剥離やクラックを発生する等の問題を内在しているのであり、更には、自動車排ガス浄化用ハニカム触媒担体として要求される強度と耐熱性、耐熱衝撃特性及び信頼性を、全て満足するものではないのである。

【0009】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その課題とするところは、ハニカム構造体の有効な補強を図ると共に、その補強のために設けられる外殻層の耐剥離性を向上せしめ、また耐熱性、耐熱衝撃性を改善し、更にはそのようなハニカム構造体の製造を容易として、その実用性を著しく高めることにある。

【0010】

【解決手段】そして、本発明は、かかる課題解決のために、軸方向に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体と、かかるセラミックハニカム本体の外周部の少なくとも凹溝を充填して外表面を形成する外殻層とを備えたセラミックハニカム構造体を、その要旨とするものである。

【0011】なお、かかるセラミックハニカム構造体において、その外殻層は、有利には、コーゼライトからなる主結晶層を有し、そしてそのようなコーゼライトは粒子状において外殻層中に存在している。また、かかる外殻層は、有利には、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する非晶質酸化物マトリックスとから構成されている。そして、外殻層を構成する非晶質酸化物マトリックスは、有利には、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナにて形成されたマトリックスである。更に、セラミックファイバーとしては、有利には、非晶質のムライト又は非晶質のシリカーアルミナにて構成されるものが、用いられることとなる。そして、このような構成のセラミックハニカム構造体は、一般に、そのアイソスタティック強度が 3 Kg/cm^2 以上であり、又その耐熱衝撃性が 700°C 以上であり、更にクラックの発生温度が 800°C 以上である特性を、有するように形成されるのである。

【0012】また、本発明は、かくの如き特徴を有するセラミックハニカム構造体を製造すべく、(a) 軸方向

に延びる、隔壁で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して、軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体を準備する工程と、(b) コージェライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物を主成分として含むコート材を準備する工程と、(c) 該コート材を前記セラミックハニカム本体の外周面に塗布し、該セラミックハニカム本体の外周面に存在する凹溝を充填して、所定厚さの外殻層を形成する工程と、(d) 該セラミックハニカム本体の外周面に形成された外殻層を乾燥若しくは焼成せしめ、かかる外殻層を該セラミックハニカム体に固着させる工程とを含むことを特徴とする手法を、採用するものである。

【0013】さらに、本発明は、上述の如きセラミックハニカム構造体における外殻層を形成するために用いられるコート材を、コージェライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物を主成分として含むように構成したことをも、その特徴とするものであり、そしてそのようなコート材にあっては、コロイド状酸化物には、有利には、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナが用いられ、それは、コージェライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3～35重量部の割合で配合せしめられることとなる。

【0014】

【具体的構成・作用】ここにおいて、かかる本発明に従うセラミックハニカム構造体を与えるセラミックハニカム本体は、通常、コージェライト系セラミック材料を用いて押出成形、乾燥、焼成の各工程を経て製作されるものであるが、先に述べたように、セルを相互に仕切るリブ(隔壁)の厚さの薄いものや大型のものは、何等の欠陥をも生じさせることなく、外壁を一体的に形成することは困難であり、得られるハニカム本体には、外周部のセル変形やセルよれが生じたり、外壁(外周面)にクラックが生じたりしている。即ち、図1及び図2に示されるように、コージェライト系セラミック材料を用いて、押出成形により一体的に形成されるハニカム体2は、その目的とする用途に応じて、所定大きさのセルを与えるように、隔壁4で囲まれる多数の貫通孔6、換言すれば隔壁4にて相互に仕切られたセル(6)を軸方向に有しているものであるが、その外周部の隔壁4が変形して、セルよれ部8が発生しており、又その外壁には、クラック10が発生しているのである。

【0015】ところで、セラミックハニカム構造体を用いた三元触媒コンバーターやDPFは、通常、その外周部にワイヤーメッシュが巻き付けられてケーシング内に収められ、自動車に搭載されることとなるが、上述の如きセルよれ部8やクラック10の発生したハニカム体2をセラミックハニカム構造体として用いた場合にあって

は、外周把持による圧縮力にて、ハニカム体2がケーシング内で破壊され、触媒コンバーターやフィルターとしての作用は全く期待し得なくなる。このため、ハニカム体2には補強が必要となるが、従来の如き補強対策、つまりハニカム体2の外周部にセルよれ等のセル欠陥やクラックが入ったままの状態でも外周補強を行なっても、上記したケーシング内への収容時における破壊は、ハニカム体2の機械強度が一番弱い部位で惹起されるようになるのである。而して、上記のように補強されたハニカム体2において、その外周部は補強材によって強度アップが図られているものの、ハニカム体2の機械強度が一番弱い箇所であるセルよれ部には、補強が為されていないために、かかるセルよれ部において破壊されるようになるのである。要するに、セルよれ部が存在する状態において、ハニカム体2に対して、その外周補強を行なっても、効果は有効に発現され得ないのである。

【0016】このような現象は、セルよれ部があるハニカム体2にのみ該当することであるが、リブ厚が薄くなっていくと、その機械強度(外周把持強度たるアイソスタティック強度に代表される)は、例えばハニカム体2の外周部にセルよれが無くても、非常に弱く、外周補強が必要となるのである。而して、ハニカム外壁部を残したまま外周補強すると、必然的に、ハニカム外壁厚は増加することとなり、リブ厚と外壁厚の差が大きくなるため、実使用時の排ガス温度や、触媒担持工程での触媒焼付け温度による膨張、収縮時に発生する応力が増大し、クラックが発生し易くなるのである(耐熱衝撃性の劣化)。また、そのような外壁を残したまま外周補強しても、コート材によって形成される補強層とハニカム体との間の接着面積が少ないため、コート剥離が惹起され、外周補強効果を有利に発揮することが出来ない問題を内在している。

【0017】このため、本発明にあっては、セラミックハニカム構造体を与えるハニカム体として、一体的に形成された外壁部を有しないセラミックハニカム本体、つまりセル間を仕切る隔壁で形成される凹溝を軸方向に有するハニカム本体が用いられるのである。即ち、図3に示されるように、軸方向に延びる隔壁4で相互に仕切られた多数のセル6のうち、外周部の最外側に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝12を形成しているセラミックハニカム本体14が、用いられることとなるのである。このような本発明に従う凹溝を有するハニカム本体14は、先に述べた従来の押出成形手法によって作製される外周壁を一体的に有するハニカム体2の外周部をセルよれが無くなるまで研削することによって、或いは押出成形時に外壁部を形成することなく、図3に示される外周形状を与えるように成形を行なうこと等によって、容易に得ることが出来る。この押出成形時に外壁を形成しなければ、成形時に原料坯土の供給量が異なる外

壁部の押出スピードを無視することが出来るところから、成形時の押出スピードのバランス調整は、比較的均一なハニカム部のみとなるため、外周部におけるセルよれの発生を効果的に抑制乃至は阻止することが出来るのである。

【 0 0 1 8 】 このように、本発明において用いられるセラミックハニカム本体 1 4 は、外周部の研削や成形操作の制御によって、外周部にセルよれ部が存在しないものとされることとなるところから、ハニカム構造体の機械強度の一番弱い部位を有しないものとなるのであり、それ故に、そのような状態のハニカム本体 1 4 に対して、

後述の外周補強を行なうことによって、効果的なアイソスタティック強度の向上を図り得るのである。

【 0 0 1 9 】 そして、本発明は、そのような軸方向に延びる凹溝を外周面に有するセラミックハニカム本体 1 4 に対して、その外周部の少なくとも凹溝 1 2 を、コート材に代表される外周補強材によって充填して、外表面を与える所定厚さの外殻層を形成せしめ、以て外周補強された、目的とするセラミックハニカム構造体とするのである。即ち、図 3 に示されるハニカム本体 1 4 の外周部に対して、所定のコート材を適用せしめ、以て図 4 及び図 5 に示されるように、その外周部に開孔する凹溝 1 2 内を少なくとも充填して、外表面を与える外壁部たる外殻層（コート層） 1 6 を形成して、所定の外形寸法及び円筒度となるようにするものであって、これにより、得られるセラミックハニカム構造体 1 8 の効果的なアイソスタティック強度の向上を達成し得るのである。

【 0 0 2 0 】 また、このようにして得られるセラミックハニカム構造体 1 8 にあっては、ハニカム本体 1 4 の外周部に凹溝 1 2 が設けられていることによって、外殻層（コート層） 1 6 とハニカム本体 1 4 との接着面積が広くなり、外殻層 1 6 のハニカム本体 1 4 からの剥離も効果的に抑制乃至は阻止し得るのである。しかも、ハニカム本体 1 4 は一体的に形成されたハニカム外壁を有していないところから、従来のハニカム外壁上に補強層を形成する場合に比して、同程度の機械強度を確保しつつ、外殻層 1 6 の厚さ、換言すれば外壁厚を薄くすることが出来、ハニカム隔壁と外壁厚の差を小さくすることが出来るのであり、これによって外壁（外殻層 1 6）とハニカム本体 1 4 との間の熱応力は軽減され、熱衝撃に強いハニカム構造体 1 8 となるのである。

【 0 0 2 1 】 さらに、かかるハニカム本体 1 4 に適用される外周補強材たる各種のコート材に関して、その熱膨張や熱収縮は一般的にハニカム本体 1 4 よりも大きくなるが、該ハニカム本体 1 4 の凹溝 1 2 を形成する隔壁、即ちセル 6、6 間を仕切る隔壁 4 がそれらを緩和する効果を示し、そのようなコート材にて形成される外壁（1 6）に発生する応力を減少させているのである。そして、これらの現象によって、隔壁 4 で形成される凹溝 1 2 を有するハニカム本体 1 4 の凹溝 1 2 を充填し、外表

面を与える外殻層 1 6 を形成したハニカム構造体 1 8 は、自動車に搭載されるに十分な強度を保持し、その使用環境下において、十分な耐熱衝撃性を高い信頼性の下で発揮することが出来るのである。

【 0 0 2 2 】 なお、かくの如きセラミックハニカム構造体 1 8 において、その外周壁を構成するコート層たる外殻層 1 6 は、一般に、骨材とそれを結合する無機バインダとから形成されるものであるが、特に骨材としては、熱膨張係数の小さな、また熱履歴による結晶相の変化のない、粒子状のコーゼライト（焼成粉末）が有利に用いられ、それによって外殻層 1 4 は、コーゼライトからなる主結晶相を有するものとされる。この骨材としてコーゼライトが好ましい理由は、次の通りである。即ち、ハニカム構造体の加熱、冷却時には、各部に熱応力が発生し、そして、そのような熱応力は、ハニカム本体と外殻層との境界面に集中するようになるのであるが、かかる熱応力は、外殻層とハニカム本体の熱膨張が同一のときが最小となり、また外殻層とハニカム本体の熱膨張差があるときは、外殻層の熱膨張が小さい方が、そのような熱応力による外殻層（外周壁）におけるクラックの発生等の問題が、効果的に緩和され得るのであり、このため外殻層の熱膨張を低下させるために、熱膨張の大きな無機バインダにて与えられるマトリックスよりも、骨材の熱膨張を低下させることが効果的であり、そのために熱膨張の小さなコーゼライトが骨材として有利に用いられ得、これによって、外殻層の熱膨張が小さくされて、熱応力に強いハニカム構造体とすることが出来るのである。

【 0 0 2 3 】 なお、かかる骨材として用いられるコーゼライトは、一般に、 $50\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する焼成粉末であるが、中でも、微細な平均粒径を持つものと比較的粗い平均粒径を持つものとのブレンドにて構成される 2 段階の粒度分布を持つもの、例えば平均粒径が $15\mu\text{m}$ 以下のものと平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以上のものとの混合物等が、有利に用いられることとなる。また、骨材として、そのようなコーゼライト粒子に代えて、その一部として、非晶質のムライト、または非晶質のシリカーアルミナ等から構成されるセラミックファイバーを用いることにより、外殻層のクラックの発生が有利に防止され、その剥離等の抑制に効果的に寄与せしめ得る利点がある。なお、このセラミックファイバーとしては、繊維長： $10\sim 15\mu\text{m}$ 、繊維径： $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度のものが、有利に用いられることとなる。

【 0 0 2 4 】 また、かくの如きコーゼライト粒子やセラミックファイバー等の骨材を結合して、外殻層を形成する無機バインダにて与えられるマトリックスは、一般に、非晶質の酸化物マトリックスであり、それは、有利には、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナを無機バインダとして用いることにより、形成される。本発明においては、従来から公知の水ガラスやアルミナセメ

ント等の無機バインダを用いることも可能であるが、特に、コロイダルシリカ若しくはコロイダルアルミナを無機バインダとして用いることにより、ハニカム本体 1 4 の外周部に形成される外周壁としての外殻層 1 6 の耐熱特性を有利に高め、また得られるハニカム構造体 1 6 の耐熱衝撃特性の改善を有利に達成し得るのである。

【0025】なお、かかるコロイダルシリカやコロイダルアルミナの如きコロイド状酸化物を無機バインダとして用いる場合にあっては、そのようなコロイド状酸化物は、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの 100 重量部に対して、固形分換算で 3 ~ 35 重量部の割合で配合せしめられることが望ましい。外殻層の強度を確保し、骨材たるコーゼライト粒子やセラミックファイバーを十分に固着させるためには、少なくとも 3 重量部以上の割合において使用する必要があるからであり、またその使用割合が多くなり過ぎると、外殻層の熱特性、更にはハニカム構造体自体の熱特性が悪化するようになるからである。

【0026】ところで、かくの如き本発明に従うセラミックハニカム構造体の製造に際しては、上記したコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物とを主成分として含むコート材が有利に用いられ、このコート材にて、ハニカム本体の外周壁部たる外殻層が形成されることとなるが、そのようなコート材には、そのハニカム本体への被覆の作業性を考慮して、更に有機バインダ等の粘度調整剤等の適宜の助剤が、必要に応じて配合せしめられ得るものである。そして、そのようなコート材は、別途準備された本発明に従う凹溝を外周面に有する図 3 に示される如きハニカム本体 1 4 の外周面に塗布され、かかる外周面に存在する凹溝 1 2 を充填して、所定厚さの外殻層 1 6 が形成されることとなるが、そのようなコート材のハニカム本体 1 4 の外周面への塗布に際しては、公知の各種の塗布法が適宜に採用され、例えばはけ塗り法やディッピング法、またコート材の粘度を低下させて行なうスプレーコート法、流し込みによるコート法等が、適宜に採用されることとなる。

【0027】次いで、このように、ハニカム本体 1 4 の外周面に形成された、外周壁としての外殻層 1 6 には、使用コート材の種類に応じて、必要な乾燥操作若しくは焼成操作が施され、これによって、かかる外殻層 1 6 がセラミックハニカム本体 1 4 に固着せしめられるようにされるのである。なお、この外殻層 1 6 の焼成操作と同時に、ハニカム本体 1 4 の焼成を行なうことが可能である。

【0028】かくして得られる本発明に従うセラミックハニカム構造体 1 8 は、図 4 及び図 5 に示される如く、

セラミックハニカム本体 1 4 の外周面に設けた軸方向の凹溝 1 2 をコート材にて少なくとも充填して、外表面を与える外周壁としての外殻層（コート層）1 6 を有するものであって、目的とする実用的な強度を十分に備えていると共に、耐熱性や耐熱衝撃特性にも優れたものであり、中でも、有利には、アイソスタティック強度が 3 kg/cm^2 以上、耐熱衝撃性が 700°C 以上、クラックの発生温度が 800°C 以上である特性を有するものとして製造されるものであって、それは、排ガス浄化用触媒担体等として有利に用いられ得るものであるが、またハニカム構造体を用いる DPF や回転蓄熱式熱交換体等としても、好適に用いられることとなる。

【0029】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0030】実施例 1

試験に供するセラミックハニカム本体として、リップ厚さ： $150 \mu\text{m}$ 、セル密度：62セル/ cm^2 、外径寸法：300mm、全長：300mmの、外周壁が一体的に成形されてなるコーゼライト質ハニカム体の複数を準備した。なお、これらコーゼライトハニカム体は、図 1 及び図 2 に示される如く、外周部にセルよれ部分（8）を有している。なお、このハニカム体中におけるセルよれ部（8）は、ハニカム体の外径寸法が 300mm と大きくなることにより、その自重による潰れから、必然的に生じるものである。また、外壁が一体的に成形されてなる、リップ厚さ： $150 \mu\text{m}$ 、セル密度 62：セル/ cm^2 、外径寸法：310mm、全長：300mmの、外周部にセルよれ部分を有するコーゼライト質ハニカム体の複数をを用い、それぞれについて、その外周部のセルよれ部分を研削、除去し、外周部に凹溝（12）を有する外径：300mmのハニカム体（図 3 参照）を準備した。

【0031】一方、コート材は、下記表 1 に示される材料特性を有する原料を用い、下記表 2 に示される組成において調合し、更に水を加えて混練し、セラミックハニカム体に塗布可能なペースト状において、各種の組成のものとして、調製した。

【0032】

【表 1】

表 1

		平均 粒子径* ¹ (μm)	固形分 (%)	化学組成 (重量%) * ²					
				MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	ZrO ₂
コーゼライト粉末	A	20	—	13.7	35.5	50.6	0.1	0.2	—
コーゼライト粉末	B	30	—	13.6	35.5	50.6	0.1	0.2	—
コーゼライト粉末	C	10	—	13.7	35.4	50.5	0.1	0.2	—
珪酸ジルコニウム粉末		10	—	≤0.1	≤0.1	32.8	≤0.1	≤0.1	67.2
セラミックファイバー粉末A (非晶質ムライト)		10	—	≤0.1	72.0	28.0	≤0.1	≤0.1	—
セラミックファイバー粉末B (非晶質シリカーアルミナ)		10	—	≤0.1	48.0	52.0	≤0.1	≤0.1	—
無機バインダ (水ガラス)	A	—	30	≤0.1	≤0.1	78.0	0.1	22.0	—
無機バインダ (アルミナセメント)	B	—	100	0.4	73.2	0.8	25.4	0.2	—
無機バインダ (コロイダルシリカ)	C	—	40	≤0.1	≤0.1	98.0	≤0.1	2.0	—
無機バインダ (コロイダルアルミナ)	D	—	30	≤0.1	99.0	≤0.1	≤0.1	0.3	—

* 1 レーザー回折式粒度分析計による測定値

* 2 酸化物換算による測定値

表 2

コート材 No.	コーゼライト 粉末A (重量部)	無機バインダ (重量部 ^{*1})		
		A	B	C
1	1 0 0	2 0	—	—
2	1 0 0	—	2 0	—
3	1 0 0	—	—	2 0
4	1 0 0	—	—	1 0
5	1 0 0	—	—	3 5

* 1 固形分換算での使用量

【0034】次いで、前記準備した外周部に凹溝のないハニカム体（外壁あり）と、凹溝を有するハニカム体（外壁なし）の外周部に、それぞれ、表2に示される各種のコート材のペーストを塗布した後、大気中に24時間放置し、更に90℃の温度で2時間の乾燥を行ない、目的とする外周コートを施してなる各種のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。なお、このようにして形成された外周コート層の厚みは、約0.1～1mm程度であった。そして、この外周コートを施して得られた各種のコーゼライト質ハニカム構造体の特性を知るため

30

に、各種の性能試験を実施した。また、比較のために、リブ厚さ：150μm、セル密度：62セル/cm²、外径寸法：300mm、全長：300mmの外周部が一体的に成形された、凹溝を有さず且つ外周コートの実施されていないコーゼライト質ハニカム構造体についても、同様な性能試験を併せて実施した。そして、得られた結果を、下記表3に示した。

【0035】

【表3】

表 3

ハニカム外壁状態	コート材No.	アイソスタティック強度 (Kg/cm ²)	ハニカム熱衝撃強度 (°C)	クラック発生温度 (°C)	振動試験結果	剥離強度 (Kg/cm ²)
コートなし (比較)	—	6. 0	8 5 0	—	—	—
凹溝なし	1	8. 8	≤ 3 5 0	≤ 3 0 0	剥離有り	1. 9
	2	8. 5	≤ 3 5 0	≤ 3 0 0	剥離有り	1. 7
	3	1 0. 2	7 0 0	8 0 0	剥離有り	2. 0
	4	9. 8	7 5 0	8 5 0	剥離有り	1. 7
	5	1 1. 5	6 0 0	7 0 0	剥離有り	3. 5
凹溝あり	1	3 0. 7	4 0 0	3 2 5	剥離なし	6. 2
	2	2 7. 6	4 0 0	3 5 0	剥離なし	6. 0
	3	3 8. 4	7 2 5	8 5 0	剥離なし	6. 5
	4	3 6. 7	8 0 0	9 0 0	剥離なし	5. 0
	5	4 0. 0	6 5 0	8 0 0	剥離なし	8. 3

【0036】なお、かかる表3において、アイソスタティック強度試験は、ハニカム構造体の上下の端面に、厚さ：約0.5mmのウレタンシートを介して、約20mmのアルミニウム板を当て、また側面を厚さ：0.5mmのウレタンチューブで包んで密封し、水を満たした圧力容器に入れて、圧力を徐々に上げ、破壊音が生じた時の圧力を測定することにより、行なった。なお、本例における試験供試個数は4個であった。

【0037】また、熱衝撃試験は、得られたハニカム構造体を金網を敷いた枠に載せて700℃に保持された電気炉に入れて加熱せしめ、そして、1時間の経過の後に炉外に取り出し、目視にて外観を観察しながら、細い金属棒でハニカム構造体の外周壁を軽く打った。この時、外観観察でクラックが発見されず、且つ打音が金属音の場合、ハニカム構造体が常温に冷えるまで炉外に1時間保持して、更に先の加熱温度よりも25℃または50℃高い温度に設定した電気炉に入れて加熱せしめ、そしてこの操作を、ハニカム構造体が破壊するまで繰り返し実施した。破壊は、クラックを発見するか、打音が濁音になった時とし、衝撃強度は、ハニカム構造体が破壊されない最高温度で表示した。なお、この試験において、ハニカム構造体の破壊時に、外周コート部にクラックが発見されない場合は、外周コート部にクラックが発見されるまで、前記昇温加熱操作を繰り返し実施し、そのクラック発見温度を、クラック発生温度として表示した。なお、本例における試験供試数は3個であり、その平均値が示されている。

【0038】さらに、剥離強度は、それぞれのハニカム構造体から外周コート面：10mm×10mm、ハニカム体長さ：30mmの試料の切り出しを行ない、その外周コート面及びハニカム面に30mm×30mm×10mmの金属板を接着し、引張強度を測定した結果において示した。そして、また、振動試験は、それぞれのハニカム構造体の外周にワイヤーメッシュを巻き、それをケーシング内に收容するキャニングを行ない、加速度：20G、振動数：200Hzで、100時間の条件で行ない、外周コートの剥離の有無を調べて、その結果で示した。

【0039】以上の結果から明らかなように、外周部にセルよれ部があり、外周壁が一体的に成形されてなる、凹溝を有しないハニカム体に対して、外周コートを施しても、アイソスタティック強度は実質的に改善されないのみならず、ハニカム熱衝撃強度の低下が大きく、外周コートを施す効果が全く見られないのである。しかるに、セルよれ部が無い外周に凹溝を有するハニカム体に外周コートを施したものにあっては、アイソスタティック強度が効果的に向上せしめられており、外周コート部で、先にクラックが発生するものを除いて、ハニカム熱衝撃強度の低下も凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体に比べて少なく、外周コート材のクラック発生温度も高くなっている。その理由は、アイソスタティック強度に関して、ハニカム構造体はその最も弱い部分で破壊されるが、セルよれ部を含んだハニカム構造体においては、そのセルよれ部が最も弱い部分であり、外

周にコートを実施してもその改善は為され得ず、アイソスタティック強度の実質的な改善は、為され得ないからである。一方、凹溝を有するハニカム体は、効果的にセルよれ部を無くすることが可能であり、外周部にコートを施した場合、効果的な補強が実現されるのである。

【0040】また、凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体における、ハニカム熱衝撃強度の低下、及び外周コート材のクラック発生温度が低いことは、外壁厚さと接着面積に関係があり、ハニカム部と一体的に成形された外周壁上にコートを施したものであるところから、かかる外周壁の壁厚が増大し、ハニカム体と外周壁の収縮率の違いによる引張応力が増加するためであると考えられる。一方、凹溝を有するハニカム体を用いて得られるハニカム構造体においては、外周壁がコート材のみとなり、一体的に成形されてなる外周壁による応力は、全く作用するものでないところから、コート材で形成した外周壁の引張応力は、凹溝を形成するハニカム隔壁に収縮応力として吸収されるようになり、このため、ハニカム熱衝撃強度の低下を抑制乃至は軽減することが出来るのである。このような現象はセルよれ部には関係なく、仮に、セルよれ部を有しない外周壁が、一体的に成形されて凹溝を有しないハニカム体に外周コートを施した場合において、アイソスタティック強度の上昇は考えられるが、ハニカム熱衝撃強度やクラック発生温度の低下は依然として存在し、セルよれ部を含む外周壁が一体的に成形された凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体と、実質的な変化は無いのである。

【0041】また、剥離強度と振動試験の結果において、凹溝を有しないハニカム体を用いたハニカム構造体は、剥離強度が低く、振動試験においてもコート剥離を起こすが、凹溝を有するハニカム体に対して外周コートを施してなるハニカム構造体においては、その外周コートの剥離強度が高く、振動試験においてもコート剥離を起こしてはいない。これは、ハニカム体とコート材の接触面積に関係し、凹溝を有するハニカム体は、凹溝を有しないハニカム体に比べてコート材との接触面積が大き

く、それ故に、コート材とハニカム体との間の固着が良好となるからである。

【0042】以上のことから、ハニカム体の外周面の凹溝をコート材によって充填してなるハニカム構造体は、凹溝を有しないハニカム体にコートしたものに比べて、アイソスタティック強度が高く、且つハニカム熱衝撃強度も高いものとなるのであり、コート剥離も全く発生しない、優れた特徴を有していることは明白である。なお、アイソスタティック強度、ハニカム熱衝撃強度のどちらか一方の特性が劣化しても、製品としては成り立たないため、外周コートが施されていないハニカム構造体（ハニカム体）は、アイソスタティック強度特性が悪く、製品として成り立たないものであるのに対して、外周面に凹溝を有し、それをコート材によって充填して外周壁を形成した本発明に従うハニカム構造体においては、アイソスタティック強度や、ハニカム熱衝撃強度について良好な特性を併せ有しており、十分に実使用出来るものであることが理解されるのである。

【0043】実施例 2

前記実施例の表1に示された材料特性を有する原料を用いて、下記表4～表7に示される組成において調合し、そして水を加えて混練し、目的とするハニカム体に塗布可能なペースト状において、各種のコート材を調整した。そして、各々のコート材をリブ厚さ：76 μ m、セル密度：62セル/cm²、外径寸法：100mm、全長：100mmの外周に凹溝を有する図3に示される如きコージェライト質ハニカム体12に対して塗布せしめ、そして大気中において24時間放置した後、更に90℃の温度で2時間の乾燥を行ない、目的とする外周コートを施したコージェライト質ハニカム構造体を得た。そして、この得られた各種の外周コートハニカム構造体のアイソスタティック強度、ハニカム熱衝撃強度、外周コート部のクラック発生温度を測定し、その結果を、下記表8に示した。

【0044】

【表4】

表 4

コート材 No.	コーゼライト 粉末A (重量部)	無機バインダ (重量部*1)			
		A	B	C	D
1	1 0 0	2 0	—	—	—
2	1 0 0	—	2 0	—	—
3	1 0 0	—	—	2 0	—
6	1 0 0	—	—	—	2 0

* 1 固形分換算での使用量

【表 5】

【0 0 4 5】

表 5

コート材 No.	珪酸ジルコ ニウム粉末 (重量部)	無機バインダ (重量部*1)			
		A	B	C	D
7	1 0 0	2 0	—	—	—
8	1 0 0	—	2 0	—	—
9	1 0 0	—	—	2 0	—
1 0	1 0 0	—	—	—	2 0

* 1 固形分換算での使用量

【0 0 4 6】

【表 6】

21
表 6

【 0 0 4 7 】

【 表 7 】

コート材 No.	コーゼライト 粉末 (重量部)		無機バインダ C (重量部*1)
	B	C	
1 1	1 0 0	—	2 0
1 2	—	1 0 0	2 0
1 3	5 0	5 0	2 0
1 4	5 0	5 0	2
1 5	5 0	5 0	5
1 6	5 0	5 0	3 5
1 7	5 0	5 0	5 0

* 1 固形分換算での使用量

表 7

コート材 No.	コーゼライト 粉末A (重量部)	セラミックファイバ ー粉末 (重量部)		無機バインダ ーC (重量部*1)
		A	B	
18	80	20	—	20
19	80	—	20	20
20	20	80	—	20
21	20	—	80	20
22	—	100	—	20
23	—	—	100	20

* 1 固形分換算での使用量

表 8

コート材 No.	アイソスタティック 強度 (Kg/cm ²)	ハニカム熱衝撃 強度 (°C)	クラック発生 温度 (°C)
コートなし	≤ 1. 0	9 2 5	——
1	7. 0	≤ 6 0 0	≤ 6 0 0
2	6. 7	≤ 6 0 0	≤ 6 0 0
3	7. 8	8 5 0	9 5 0
6	7. 0	8 7 5	9 5 0
7	7. 4	≤ 6 0 0	≤ 6 0 0
8	6. 8	≤ 6 0 0	≤ 6 0 0
9	8. 4	6 5 0	7 0 0
1 0	7. 2	6 7 5	7 0 0
1 1	7. 6	8 5 0	9 5 0
1 2	7. 8	8 5 0	9 5 0
1 3	9. 5	8 5 0	9 5 0
1 4	3. 2	9 2 5	1 1 0 0
1 5	4. 3	9 2 5	1 1 0 0
1 6	1 0. 0	8 5 0	9 5 0
1 7	1 2. 0	7 5 0	8 0 0
1 8	7. 9	8 5 0	1 0 0 0
1 9	7. 8	8 2 5	1 0 0 0
2 0	7. 8	8 5 0	9 5 0
2 1	8. 0	8 5 0	1 0 0 0
2 2	7. 8	8 2 5	9 5 0
2 3	8. 0	8 5 0	1 0 0 0

【 0 0 4 9 】かかる表の結果から明らかなように、無機バインダとして、水ガラスやアルミナセメントを用いた場合においては、アイソスタティック強度の顕著な上昇が認められ、またコロイダルシリカやコロイダルアルミナを無機バインダとして用いた場合にあっては、アイソスタティック強度と共に、ハニカム熱衝撃強度も極めて高い値が得られており、それ故に外周コートを構成する無機バインダとしては、水ガラスやアルミナセメントよりも、コロイダルシリカやコロイダルアルミナの如きコロイド状酸化物を用いた方が、最終製品である外周コートを施したハニカム構造体の特性は優れていることが理解される。

【 0 0 5 0 】また、コート材の骨材としては、従来から使用されていた珪酸ジルコニウム粉末を使用すると、ア

イソスタティック強度はコーゼライトよりも若干高くなるが、コーゼライトは、ハニカム熱衝撃強度やコート材のクラック発生温度の改善効果において優れていることが認められる。このような用いられる骨材の種類に基づく傾向は、珪酸ジルコニウムの熱膨張よりもコーゼライトの熱膨張の方が低いことによるものと考えられる。また、アイソスタティック強度における傾向は、珪酸ジルコニウムの気孔率が本実施例に使用したコーゼライトの気孔率よりも低く、無機バインダが珪酸ジルコニウムに有効に作用したためと考えられ、コーゼライトの気孔率を珪酸ジルコニウムと同程度まで低くすれば、同等の値を得ることが出来るのである。換言すれば、骨材とする材料の気孔率が高い時は、無機バインダが骨材粒子の中に侵入し、粒子間の結合に有効に作用し

40

50

難くなるのであり、それ故に用いられる骨材、特にコー
ジェライト粒子の気孔率は、低い方が好ましいのであ
る。

【0051】さらに、外周コート層の骨材として使用され
るコージェライト粉末に関して、微粒（平均粒子径 10
μm）又は粗粒（平均粒子径 30 μm）、或いはその中
間の粒子（平均粒子径 20 μm）のみを使用したものよ
りも、粗粒及び微粒の両者を混合したもののほうが、ア
イソスタティック強度において高い値を得ることが出来
ることが認められる。また、外周コート材として使用する
無機バインダ量を増加することにより、アイソスタテ
ィック強度は高くなるが、ハニカム熱衝撃強度が低下す
る傾向が認められる。このような現象は、粒度分布の異
なる 2 つ以上の骨材を併せて使用することにより、粒子
のバックギング状態がより緻密となり、外殻層の補強壁と
しての効果が増大することにより現れるものである。また、
無機バインダの増加によるハニカム熱衝撃強度の低下は、
骨材となるコージェライト粒子及びハニカム本体の熱膨
張に比べて、無機バインダの乾燥により形成される酸化
物マトリックスの熱膨張が大きく、多量の無機バイン
ダ添加によって、外周部とハニカム部の固着力は増強さ
れるため、アイソスタティック強度は強くなるものの、
ハニカム本体と外周部との熱応力が増加するため、ハニ
カム熱衝撃強度が低下するようになるのである。

【0052】更にまた、骨材として、コージェライト粉
末以外にセラミックファイバーを用い、かかるセラミッ
クファイバーにてコージェライト粉末の全量、若しくは
その一部を置換したりしても、コージェライト粉末のみ
を使用したコート材と同程度のハニカム熱衝撃強度やア
イソスタティック強度が得られる一方、コート材のクラ
ック発生温度はより高くなり、優れた特性を示す傾向が
認められる。

【0053】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明
に従うセラミックハニカム構造体は、軸方向に延びる凹
溝を外周面に有するセラミックハニカム本体を用い、そ
の凹溝をコート材にて充填して、外表面を形成する外殻
層を設けたものであるところから、ハニカム構造体の有
効な補強を達成しつつ、外殻層であるコート層の剥離に
よるハニカム構造体使用中の強度低下を防止し、且つハ
ニカム構造体の補強の際に惹起されるハニカム熱衝撃強
度の低下を、効果的に抑制せしめることが出来るのであ

る。

【0054】要するに、本発明に従うセラミックハニカ
ム構造体にあつては、その有効な補強が達成されつつ、
その外殻層の剥離やクラックの発生等が効果的に防止さ
れ、またその耐熱性を向上せしめ、更にはハニカム構造
体の耐熱衝撃性の改善も効果的に図り得たものであつ
て、そのような特徴あるハニカム構造体の製造を容易と
為すと共に、所定の外径寸法や所定の円筒度を有利に実
現せしめ得て、その寸法精度を効果的に高め得たもので
あつて、排ガス触媒装置や、排ガス浄化装置等に有利に
適応され得ることとなったのである。

【0055】また、そのようなハニカム構造体の外表面
を形成する外殻層を与えるコート材として、本発明に従
う骨材及び無機バインダを用いることによって、製品と
なる外周コートを施したハニカム構造体は、優れたアイ
ソスタティック強度とハニカム熱衝撃強度を併せ有する
ことが出来るのである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】押出成形ハニカム体の外周部のセルよれ欠陥を
示す斜視説明図である。

【図 2】図 1 におけるセルよれ欠陥部の部分拡大説明図
である。

【図 3】本発明にて用いられるセラミックハニカム本体
の一例を示す外周部の拡大説明図である。

【図 4】図 3 に示されるセラミックハニカム本体の外周
部にコート層が形成されて外殻層が設けられた状態を示
す、図 3 に対応する説明図である。

【図 5】図 3 に示されるセラミックハニカム本体の外周
面の凹溝がコート材にて充填されてなる、本発明に従う
セラミックハニカム構造体の一例を示す斜視説明図であ
る。

【符号の説明】

2 セラミックハニカム体

4 隔壁

6 セル

8 セルよれ部

10 クラック

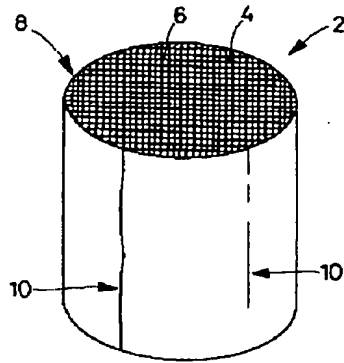
12 凹溝

14 セラミックハニカム本体

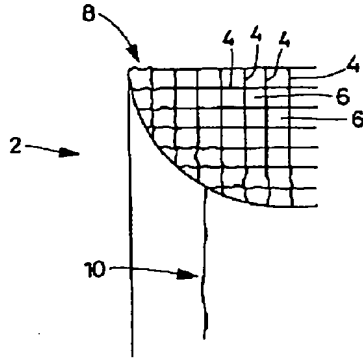
16 外殻層

18 セラミックハニカム構造体

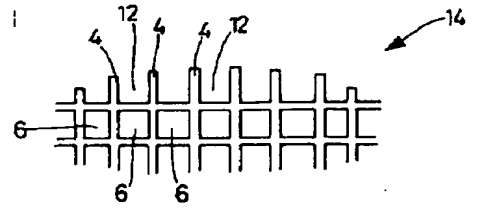
【 図 1 】



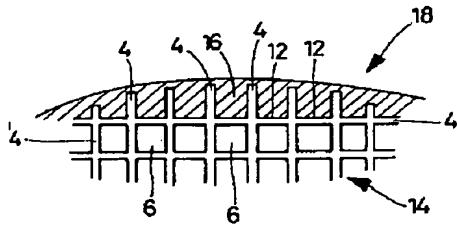
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

